

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1989-047197 [07]

Sec. Acc. CPI :

C1989-020709

Sec. Acc. Non-CPI :

N1989-036257

Title :

Smoothing final resistance of metal foil expansion measuring strip -
using electrolyte contg. citric acid, boric acid and ammonium sulphate
in aq. soln.

Derwent Classes :

E19 L03 M11 S02

Patent Assignee :

(VOSS-) VON OSSIETZKY VEB E

Inventor(s) :

SCHULZE L

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

DD-257895 A 19880629 DW1989-07 4p *

AP: 1987DD-0300244 19870227

Priority Details :

1987DD-0300244 19870227

IPC s :

C25F-003/08 G01B-007/16 H01C-017/24

Abstract :

DD-257895 A

Method for electrolytically smoothing the surface of resistance elements
which have to be previously etched using a photo-resist lacquer
process in which the elements are subjected to an etching process at
20-50 deg.C in an electrolyte contg. 0.1-0.6 mol/l citric acid or sodium
citrate; 0.4-0.5 mol/l boric acid; and 0.002-0.04 mol/l ammonium
sulphate or tetraethylammonium iodide in aq. soln. or dissolved in a low
alcohol such as ethanol or methanol, at a pH of 6-9 depending on the
required resistance value.

USE/ADVANTAGE - Producing metal foil expansion measuring strips of CuNi
alloys. The process is automatically controlled and produces better
quality and productivity. (0/0)

Manual Codes :

CPI: E10-C02A E31-Q05 E32-A04 L03-B01 M11-H04

EPI: S02-A02D

Update Basic :

1989-07

This Page Blank (uspto)



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 257 895 A1

4(51) H 01 C 17/24
C 25 F 3/08
G 01 B 7/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 C / 300 244 6

(22) 27.02.87

(44) 29.06.88

(71) VEB Elektronische Bauelemente „Carl von Ossietzky“ Teltow, Ernst-Thälmann-Straße 10, Teltow, 1530, DD
(72) Schulze, Longina, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zum definierten elektrolytischen Abgleichätzen von Widerstandselementen auf der Basis von CuNi-Legierungen (Folien)

(55) Elektrolytisches Abgleichätzen, Widerstandselemente aus CuNi-Folie, Zitronensäureelektrolyt, Metallfoliendehnmessstreifen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum gezielten elektrolytischen Abgleichätzen von Widerstandselementen auf der Basis von CuNi-Legierungen vorzugsweise Metallfoliendehnmessstreifen. Als Abgleichelektrolyt wird ein spezieller Zitronensäureelektrolyt verwendet, der durch Variation seiner Bestandteile, des Lösungsmittels, des pH-Wertes und der Temperatur einen Abgleich verschiedener Widerstandswerte auf den entsprechenden Nennwiderstand ermöglicht. Die Ätzgeschwindigkeit ist durch Veränderung der elektrolytischen Zellspannung und des Abstandes zwischen Katode und Anode (DMS) in einem weiten Bereich einstellbar. Der Prozeßschritt „Abgleichätzen“ läßt sich in bekannter, einfacher Weise automatisieren, so daß eine gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Widerstandselemente im Ätzbad erfolgen kann, woraus die besondere Bedeutung für eine Serienfertigung dieser Bauelemente resultiert.

Patentanspruch:

Verfahren zum definierten, elektrolytischen Abgleichätzen von Widerstandselementen, vorzugsweise CuNi-Metallfoliendehnmessstreifen unter Benutzung einer elektrolytischen Ätzeinrichtung, einer Widerstandsmeßeinrichtung und einer Umschalteneinrichtung, wobei sich ein mit elektrisch leitenden Kontakten versehener Metallfolienwiderstand zusammen mit einer in entsprechendem Abstand befindlichen Katode in einem Elektrolyten befindet, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Widerstandselemente sich in einer Mehrfachanordnung auf einer Kaschiereinheit, bestehend aus einem Kupferfoliehilfsträger, einem Kunststoffträger und einer CuNi-Folie, befinden und vermittels eines fotolithografischen Verfahrens eine strukturierte Lackschicht aufgetragen wird, die als Ätzresist für das Strukturätzen dient, so daß die Meßgittergeometrie mit einem chemischen Sprühätzverfahren mit einer Ätzlösung aus 225 g/l Kupfer-II-Chlorid in einer 3%igen Salzsäurelösung bei einer Arbeitstemperatur von 30°C herausgeätzt wird und nunmehr der Abgleich in einem Temperaturbereich von 20°C–50°C in einem speziellen Elektrolyten folgender Zusammensetzung vorgenommen wird:

- Zitronensäure oder Natriumcitrat mit einer Konzentration von 0,1–0,6 mol/l
- Borsäure mit einer Konzentration von 0,4–0,5 mol/l
- Ammoniumsulfat oder Tetraäthylammoniumjodid in einer Konzentration von 0,002–0,04 mol/l in wäßriger Lösung oder gelöst in einem niederen Alkohol, wie Äthanol oder Methanol, bei einem pH-Wert zwischen 6 und 9 in Abhängigkeit vom angezielten Widerstandswert des DMS, ohne dabei Fremdionen einzubringen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die verfahrenstechnische Lösung des elektrolytischen Abgleichätzens von Widerstandselementen vorzugsweise von Metallfoliendehnmessstreifen aus CuNi-Legierungen, die im Meßwertaufnehmerbau und in der Bauelementeindustrie breite Anwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Widerstandselemente in Form von Metallfolien können entsprechend dem Stand der Technik hinsichtlich des Verfahrensschrittes Abgleich auf einen Nennwiderstand in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- chemisches Abgleichätzen
- elektrolytisches Abgleichätzen

Bei den herkömmlichen chemischen Ätzverfahren wird das abzugleichende Widerstandselement mit einer Widerstandsmeßeinrichtung an seinen Anschlußflächen kontaktiert und durch Abwischen mit einem mit entsprechendem Ätzmittel getränkten Wattebausch auf den Nennwiderstand geätzt. Dieses Abgleichverfahren zeigt eine Reihe von Nachteilen auf, die sich durch einen hohen manuellen Arbeitszeitaufwand, durch eine stark subjektive beeinflussbare Qualität der erreichbaren Nennwiderstandstoleranz, durch eine verfahrensbedingte Geometrieänderung der DMS-Kontur und durch den monotonen Charakter der Arbeit ergeben.

Bei einem elektrolytischen Abgleichätzverfahren zur Einstellung des Nennwiderstandes eines Widerstandselementes innerhalb eines Toleranzbereiches wird ein Anodisierungsstrom der Baueinheit beim Vorliegen eines Elektrolyten über eine bestimmte Zeitperiode zugeführt, wobei ein Abtrag des Widerstandsmaterials in Dickenrichtung erfolgt. Dieser Vorgang kann solange wiederholt werden bis sich der gewünschte Endwert des Widerstandes eingestellt hat.

Bei einigen beschriebenen Anordnungen zum Abgleichätzen von Bauelementen in Dünnschichttechnik müssen die Widerstandselemente zur Widerstandsmessung aus dem Ätzbad entfernt werden (DE 2926516, US 3365379, US 4176445). Diese Verfahren weisen eine zu hohe Gesamtdauer der Abgleichvorgänge auf, so daß Serienproduktionen unwirtschaftlich werden. Die Annäherung an den Endwert kann zudem meist nur im Toleranzbereich $\pm 1\%$ erfolgen. Bei anderen Anordnungen zum elektrolytischen Abgleichätzen kann sowohl die Widerstandsmessung als auch das Abgleichätzen auf Nennwert im Ätzbad durchgeführt werden, wodurch eine rechnergestützte Ausführung des Abgleichs erreichbar ist. Beispiele dafür sind der Abgleich von Tantalnitrid-Dünnschichtwiderstände in einem Elektrolyt aus Zitronensäure in einem Karboxymethylzellulose-Träger, die elektrolytische Oxydation einer Dünnschichtwiderstandsanordnung zur Einstellung des Widerstandes für ein T-Dämpfungsglied und der elektrolytische Abgleich von CrNi-DMS in einem Phosphorsäure/Äthanol-Gemisch (DE 2155220, DE 1961537, DD 223286). Automatisch arbeitende Anordnungen zur Überwachung der Widerstandsänderung während des elektrolytischen Abgleichs von Widerstandsbauelementen werden auch in US 3341444 und FP 1445399 beschrieben.

Ein Verfahren zum gleichzeitigen Abgleich einer Gruppe von auf einem gemeinsamen Substrat angebrachten Dünnschichtwiderständen mit unterschiedlichen Werten durch anodische Oxydation der Widerstände unter kontinuierlicher Messung des Istwertes, wobei der Elektrolyt durch Öffnungen einer Maske von der Lage und Form der abzugleichenden Widerstände hindurch mit diesen in Kontakt gebracht wird, wird in DE 1957779 und FP 1508862 beschrieben.

Aus dem Stand der Technik ist ableitbar, das elektrolytische Ätzverfahren zum Abgleich von Widerständen gegenüber den

chemischen Ätzmethoden einige Vorteile haben, die im wesentlichen darin bestehen, daß eine große Änderungsgeschwindigkeit des Widerstandswertes während des Abgleichätzens und ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit realisierbar sowie die Automatisierbarkeit des Abgleichprozesses möglich ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, welches einen programmierten elektrolytischen Abgleich von CuNi-Widerstandselementen auf einen definierten, elektrischen Widerstandswert ermöglicht, wobei in einfacher Weise eine automatische Prozeßführung Anwendung finden kann und so die Verringerung des Arbeitszeitaufwandes, die Verbesserung der Qualität und die Erhöhung der Produktionsstückzahl von Widerstandselementen gewährleistet ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für ein definiertes elektrolytisches Abgleichätzen von Widerstandselementen auf der Basis von CuNi-Legierungen, z. B. Dehn-Meß-Streifen (DMS) zu schaffen, welches sich dadurch auszeichnet, daß dieser Prozeßschritt automatisierbar gestaltet werden kann. Voraussetzung dafür ist, daß bis zum technologischen Fertigungsschritt „Abgleichätzen“ eine mit mehreren Mäanderstrukturen versehene Kaschiereinheit vorliegt, wobei ein Kaschierverband aus einer CuNi-Folie, einem Kunststoffträger und einer Kupfer-Folie als Hilfsträger besteht, der bei hohen Temperaturen und Druck verpreßt und anschließend mit einer strukturierten Lackschicht entsprechend der geforderten Meßgittergeometrie, die als Ätzresist für das Strukturätzen dient mit Hilfe der Fotolithografie versehen wird. Die Meßgitterstruktur der CuNi-Folie wird dann mit einem chemischen Sprühätzverfahren mit einer Ätzlösung aus 225 g/l Kupfer-II-Chlorid in einer 3%igen Salzsäurelösung und einer Arbeitstemperatur von 30°C herausgeätzt. Diese Arbeitsweise gewährleistet gegenüber anderen Strukturätzverfahren eine bessere Ätzkantengenauigkeit und eine wesentlich kürzere Ätzzeit pro Kaschiereinheit. Das Abgleichätzen von CuNi-DMS wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein besonderer Elektrolyt angewendet wird, der durch Variation seiner Bestandteile und des Lösungsmittels einen elektrolytischen Abgleich von CuNi-Metallfolienwiderständen mit unterschiedlichen Werten auf den entsprechenden Nennwiderstand möglich macht.

Der Elektrolyt enthält als Komplexbildner eine Hydroxykarbonsäure oder deren Natriumsalz vorzugsweise Zitronensäure in einem Konzentrationsbereich von 0,1–0,6 mol/l, die die anodische Auflösung der CuNi-Folie gemäß ihrer Legierungszusammensetzung bewirkt. Der Abgleichelektrolyt besteht weiterhin aus Bohrsäure als Puffersubstanz mit einer Konzentration von 0,4–0,5 mol/l sowie einem Zusatz von 0,002–0,04 mol/l eines Leitsalzes z. B. Ammoniumsulfat in wäßriger Lösung oder gelöst in einem niederen Alkohol. Die Mäanderstrukturen der ersten Reihe der Kaschiereinheit werden in den Elektrolyt eingetaucht und nach der 4-Spitzenmeßmethode kontaktiert. Ein Speisegerät dient in Verbindung mit dem Ätzbad zum Abgleichätzen von Metallfolien-DMS und besteht aus einer einstellbaren Spannungsquelle, die die erforderliche Ätzspannung liefert sowie aus einer Konstantstromquelle zum Messen des Widerstandes des DMS. Die Entkopplung der Arbeitsschritte „Ätzen“ und „Messen“ erfolgt, indem der zum Ätzen notwendige Ionenstrom zwischen Katode und dem als Anode geschalteten Metallfolienwiderstand während der Zeit der Widerstandsmessung mit Hilfe einer Umschalteneinrichtung unterbrochen wird. In der Schalterstellung „Messen“ fließt der Meßstrom der Konstantstromquelle durch den DMS der gerade eingestellten Meßstelle und bewirkt dort einen Spannungsabfall, so daß der augenblickliche Widerstand dieses DMS ziffernrichtig am Digitalvoltmeter angezeigt wird, während der Ätzvorgang unterbrochen ist. In der Stellung „Ätzen“ wird der DMS weitergeätzt und das Digitalvoltmeter zeigt den Widerstandswert des eingebauten Vergleichs-DMS an. Dieser Arbeitszyklus „Ätzen“ und „Messen“ kann beliebig oft wiederholt werden, so daß ein schrittweises Annähern an den Sollwert im geforderten Toleranzbereich gegeben ist, dabei verbleibt das Widerstandselement in der Elektrolytlösung. Ist eine Reihe fertig abgeglichen, wird die nächste Reihe eingetaucht und geätzt. Die Ätzgeschwindigkeit läßt sich in einem großen Bereich durch Variation des Abstandes zwischen Katode und Anode, durch Veränderung der elektrolytischen Zellspannung und der Ätzzeit einstellen. Diese Anordnung zum elektrolytischen Abgleichätzen kann automatisiert werden, indem die Umschalteneinrichtung sowie der Meßstellenschalter mit einer Programmeinheit verbunden wird, die nach einem vorgegebenen Programm den Meßstellenschalter und eine Schaltuhr steuert. Das Programm wird so gestaltet sein, daß sich die Dauer des Ätzvorganges mit relativ langen Zeiten beginnend, in dem Maße wie sich Sollwert und Istwert des Widerstandselementes einander annähern verkürzt und die Widerstandselemente zeitlich getrennt oder gleichzeitig abgeglichen werden können. Mit dieser programmierbaren Anordnung zum elektrolytischen Abgleichätzen von Metallfolienwiderständen ist es möglich, Mehrfachanordnungen von Widerstandselementen im Ätzbad gleichzeitig zu bearbeiten.

Die oben aufgeführte Arbeitsweise erfordert, daß sich die Kontaktierungspunkte der Widerstandselemente auf einer Seite befinden und nicht in den Elektrolyten eintauchen dürfen. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, d. h. die Widerstandselemente haben z. B. die Form einer Rosette und die Kontaktierungsflächen befinden sich in der Mitte des Metallfolienwiderstandes, so besteht die Möglichkeit, bereits beim Schablonenentwurf die Widerstandselemente mit speziellen Hilfskontakten zu versehen oder man wendet die an sich bekannte Maskentechnik an.

Ausführungsbeispiel 1

Ein CuNi-Metallfolienwiderstand mit einem Anfangswert von 6,3 Ohm wurde in einer Elektrolytlösung aus 0,6 mol/l Zitronensäure mit einem Zusatz von 0,04 mol/l Ammoniumsulfat und einen pH-Wert von 6,5 bei Raumtemperatur auf einen Widerstandswert von 9,95 Ohm abgeglichen. Der Elektrodenabstand betrug 3 cm, als Katodenmaterial wurde Platin verwendet und als Zellspannung 1 V eingestellt. Die erreichbare Abgleichgenauigkeit betrug 0,02%.

Ausführungsbeispiel 2

Ein CuNi-DMS mit einem Anfangswert von 107,7 Ohm wurde in einer Elektrolytlösung aus 0,45 mol/l Zitronensäure mit einem Zusatz von 0,002 mol/l Tetraäthylammoniumjodid gelöst in einem Gemisch Äthanol/H₂O im Verhältnis 3:2 auf einen Widerstandswert von 120,5 Ohm abgeglichen. Als Katodenmaterial wurde V₄A-Stahl verwendet und als Zellspannung 3V eingestellt. Die Abgleichgenauigkeit betrug 0,04%.